

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/049665



REC'D 07 NOV 2000	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

EP 00107992

Aktenzeichen:

199 38 144.5

4

Anmeldetag:

16. August 1999

Anmelder/Inhaber:

ESPE Dental AG, Seefeld, Oberbayern/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz

IPC:

A 61 C, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 9. Oktober 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Faust

14 15 16 17

ESPE Dental AG

ESPE Platz

D-82229 Seefeld

Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz. Ferner betrifft die Erfindung vorgesinterte Rohlinge aus Zirkonoxidkeramik, die eine Rohbruchfestigkeit in einem ausgewählten Bereich aufweisen.



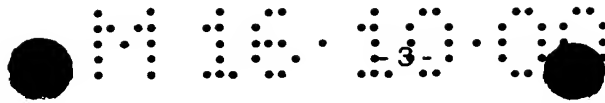
Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz aus Rohlingen sind bereits im Stand der Technik beschrieben. So wird beispielsweise in der EP-B-0 160 797 ein Rohling und dessen Verwendung zur Herstellung zahntechnischer Formteile mittels eines Schleifwerkzeugs beschrieben. Ferner ist aus der EP-A-0 630 622
5 ein Verfahren zur Herstellung keramischer Dentalprothesen bekannt, bei dem ein Rohling einer bestimmten Zusammensetzung mittels eines rotierenden Werkzeugs schleifend bearbeitet wird.

Unter Rohlingen wird ein nicht bearbeiteter Materialblock bzw. -pressling
10 verstanden, der im weiteren durch die Bearbeitung einer Formgebung zugeführt wird. Diese Rohlinge können aus den verschiedensten Materialien, insbesondere Keramik, bestehen.

Keramischer Zahnersatz wird üblicherweise durch Schleifbearbeitung von
15 dichtgesinterten Keramik-Rohlingen hergestellt. Nachteilig an der Bearbeitung von dichtgesinterten Rohlingen ist insbesondere deren hohe Härte, die zu langen Bearbeitungszeiten und hoher Werkzeugabnutzung führt. Dadurch sind die Kosten der Bearbeitung dieser Rohlinge sehr hoch. Ferner ist bei der Schleifbearbeitung kein definierter Materialabtrag möglich, so daß keine
20 hochpräzisen Formen generiert werden können.

Die Bearbeitung von bis zu einem gewissen Härtegrad vorgesinterten Rohlingen wird in der EP-A-0 630 622 auf Seite 3, Spalte 3, Zeile 13 ff. im Grundsatz erwähnt, wobei aber die Bearbeitung der Rohlinge durch Schleifverfahren
25 beibehalten bleibt, die keine hochpräzise Form der beschliffenen Rohlinge gewährleisten. Weiterhin hat aus folgenden Gründen die Bearbeitung von vorgesinterten Rohlingen bisher nicht zu einer technischen Realisierung geführt:

Die Dichtsinterung eines vorgesinterten Rohlings nach der Bearbeitung geht mit
30 Dimensionsänderungen einher, die schwierig zu berechnen und nur mittels komplizierter Verfahren auf die eigentlichen Fräsparmeter zu beaufschlagen sind. Daher sind nachträgliche Korrekturen nach der Dichtsinterung an nicht-passgenauen Zahnersatzteilen notwendig. Diese müssen aufgrund der höheren Härte der dichtgesinterten Zahnersatzteile mittels abtragender Verfahren erfolgen



und sind als sehr kritisch zu bewerten, da eine Selbstheilung von Verletzungen der Oberflächenstrukturen, wie sie während des Dichtsinterprozesses stattfindet, nicht mehr nachgeholt werden kann. Der Stand der Technik beschreibt daher kein anwendbares Verfahren, bei dem vorgesinterte Rohlinge zur Herstellung von
5 paßgenauem Zahnersatz verwendet werden können.

Die Verwendung von vorgesinterten Rohlingen ist im Gegensatz zu dicht-
gesinterten Rohlingen vorteilhaft. So werden beispielsweise die
Bearbeitungswerkzeuge weniger stark abgenutzt, was zu längeren Standzeiten
10 der Werkzeuge und dadurch zu erheblich verringerten Kosten führt. Auch ist die
Herstellung feinsten Mikrostrukturen erst möglich, indem der vorhersagbare
Schrumpf der Keramik beim Dichtsintern zu einer weiteren Verkleinerung der
erzeugten Mikrostrukturen führt. Die unvermeidliche Beschädigung der Keramik
bei der Bearbeitung ist bei vorgesinterten Rohlingen im Rahmen des
15 Dichtsinterprozesses heilbar.

Um Zahnersatz durch Bearbeiten im nicht-dichtgesinterten Zustand herstellen zu
können, wird eine vollkommen homogene Verteilung der Härte und Dichte
innerhalb einer Raumrichtung des keramischen Rohlings benötigt, die im
20 besonderen auch nach der Vorsinterung des Rohlings erhalten bleibt. Ganz
besonders kritisch sind kleinste Abweichungen in der Dichte- und Härteverteilung
der Keramik, wenn filigrane Strukturen oder mehrgliedrige Brücken hergestellt
werden sollen, da schon geringste Inhomogenitäten zu Sollbruchstellen führen,
die die Haltbarkeit dieser komplexen Strukturen erheblich beeinträchtigen oder zu
25 einem unterschiedlichen Sinterverhalten, welches am Verzug des Werkstückes
beim Sintern erkennbar ist, führen. Ein derartiger Verzug führt jedoch zu
schlechter Paßgenauigkeit und damit zur Unbrauchbarkeit des Zahnersatzes.

Zusammenfassend besteht ein erheblicher Bedarf an Methoden zur Herstellung
30 von paßgenauem Zahnersatz durch die Verwendung von vorgesinterten
keramischen Rohlingen.



Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von paßgenauem, hochpräzisem Zahnersatz durch die Verwendung von vorgesinterten keramischen Rohlingen zur Verfügung zu stellen.

- 5 Überraschenderweise kann diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz aus einem vorgesinterten Rohling in einer Bearbeitungsmaschine gelöst werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Rohling verwendet wird, der eine Rohbruchfestigkeit von 15 bis 30 MPa aufweist.
- 10 Besonders bevorzugt ist gemäß Anspruch 2 ein Rohling mit einer Rohbruchfestigkeit von 23 bis 28 MPa.

Unter Zahnersatz sind insbesondere Kronen sowie drei- und besonders mehrgliedrige Brücken zu verstehen.

15

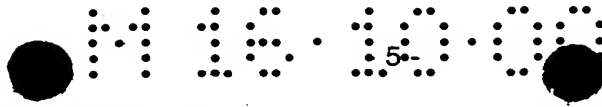
Es wurde gefunden, daß die Bearbeitung von vorgesinterten Rohlingen, deren Rohbruchfestigkeit außerhalb dieses Intervalls liegt, nicht zu brauchbaren Ergebnissen führt. Im Falle von kleineren Rohbruchfestigkeiten resultieren zu weiche Rohlinge, im Falle von höheren Rohbruchfestigkeiten erhält man zu harte

- 20 Rohlinge, die jeweils mit den üblichen Bearbeitungsverfahren nicht bearbeitet werden können.

Die Bearbeitung der erfindungsgemäßen vorgesinterten Rohlinge kann prinzipiell mit fräsenden, schleifenden oder erodierenden Verfahren durchgeführt werden.

- 25 Besonders bevorzugt sind fräsende Verfahren. Durch die äußerst scharfen Schneidkanten der Fräswerkzeuge ist die Erzeugung feinsten Mikrostrukturen möglich. Die Schneidkanten des Werkzeuges bleiben über einen langen Benutzungszeitraum scharf, da der Rohling im vorgesinterten Zustand nur eine geringe Härte aufweist. Bei der fräsenden Bearbeitung des Rohlings arbeitet das

- 30 Werkzeug der Bearbeitungsmaschine bei der Grobbearbeitung beispielsweise mit einer Drehzahl von 5000 bis 40000 Upm, bevorzugt 15000 bis 25000 Upm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 bis 5000 mm/min, bevorzugt 500 bis 3500 mm/min. Die Feinbearbeitung erfolgt beispielsweise bei einer Drehzahl von 5000 bis 50000 Upm, bevorzugt 18000 bis 35000 Upm mit einer



Vorschubgeschwindigkeit von 20 bis 5000 mm/min, bevorzugt 500 bis 3500 mm/min. Bei beiden Bearbeitungsstufen wird beispielsweise ein Fräserdurchmesser von 0,8 bis 4 mm verwendet.

- 5 Besonders bevorzugt werden die Rohlinge ohne eine stützende Struktur bearbeitet. Der Bearbeitungsvorgang findet von der mit dem Zahnstumpf in Berührung stehenden und von der mit dem Zahnstumpf nicht in Berührung stehenden Seite des fertig bearbeiteten Zahnersatzteils statt.
- 10 Die Rohlinge können aus bekannten Dentalkeramiken bestehen. Unter Dentalkeramiken sind im Rahmen dieser Erfindung Zusammensetzungen zu verstehen, die neben den üblichen keramischen Bestandteilen gegebenenfalls auch noch andere Bestandteile, wie Sinterhilfsmittel oder Verunreinigungen (Zusätze) enthalten können. Die Angabe von Rezepturen in Form von
- 15 Komponenten und Gew.-% bezieht sich stets auf ein Produkt, welches keine Zusätze mehr enthält. Selbstverständlich sind geringe Spuren von Zusätzen, auch in der vor- bzw. endgesinterten Keramik, aus kinetischen, thermodynamischen oder chemischen Gründen möglich und daher auch als im Schutzbereich dieser Erfindung enthalten zu verstehen.
- 20 Die erfindungsgemäßen Rohlinge weisen ferner eine bevorzugte Abweichung von der Linearität des Schrumpfes pro Raumrichtung auf, die kleiner als 0,05%, besonders bevorzugt kleiner als 0,01% ist.
- 25 Bevorzugt bestehen die erfindungsgemäßen Rohlinge aus Aluminiumoxid- oder Zirkonoxidkeramik. Besonders bevorzugt ist hierbei die Zirkonoxidkeramik.
- Es ist bekannt, daß die Festigkeit von nichtmetallisch-anorganischen Systemen im ~~allgemeinen vom kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} abhängt. Dieser Faktor~~
- 30 ist bei amorphen Werkstoffen, beispielsweise Gläsern deutlich niedriger als bei rein kristallinen Systemen (D. Munz/T. Fett: Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe, Springer-Verlag). Somit sinkt auch die Festigkeit von Keramiken, wenn sich amorphe Phasen an den Korngrenzen bilden.



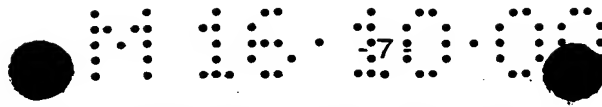
Überraschenderweise wurde festgestellt, daß Keramiken auf Zirkonoxidbasis mit einem Sinterzusatz von bis zu 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium, Zinn, Blei, der Lanthanide eine besonders hohe und gleichmäßig verteilte Härte aufweisen. Sie sind daher
5 besonders zur erfindungsgemäßen Herstellung von komplexem Zahnersatz und filigranen Strukturen geeignet.

Im Falle dieser Keramik wird der Vorsinterprozeß in einem bevorzugten Temperaturbereich von 850°C bis 1000°C, besonders bevorzugt zwischen 950°C
10 und 980°C durchgeführt, um die erfindungsgemäße Rohbruchfestigkeit zu erzielen.

Derartige Keramiksyste me weisen bekanntermaßen die Neigung auf, anisotrop zu schrumpfen, haben also einen in die drei Raumrichtungen unterschiedlichen
15 Schrumpf. Da dieser Schrumpf in jeder Raumrichtung in sich linear ist, sind diese Keramiken überraschenderweise zur Herstellung von extrem paßgenauem und komplexem Zahnersatz äußerst geeignet.

Die Verwendung von Zirkonoxidkeramiken im medizinischen Bereich ist allgemein
20 bekannt. Reines Zirkonoxid kann nicht für mechanische Anwendungen verwendet werden, da es beim Abkühlprozeß nach dem Sintern sein Volumen durch Modifikationsänderungen zu stark verändert. Durch Zugabe von Magnesium-, Cer- oder Yttriumoxid läßt sich dieser Prozeß aber eindämmen. Eine ausführliche Diskussion findet sich in „Aluminium- und Zirkonoxidkeramik in der Medizin“,
25 Sonderdruck aus Industrie Diamanten Rundschau, IDR 2/1993 sowie in der EP-A-0 634 149.

Der Zusatz von bis zu 0,50 Gew.-%, bevorzugt 0,15 bis 0,50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,20 bis 0,50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 0,50 Gew.-%
30 mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium, Zinn, Blei, der Lanthanide zu derartigen Keramiken führt zur Erniedrigung der Sintertemperatur und Erhöhung der Stabilität und der hydrolytischen Beständigkeit im Gebrauchszustand. Dieser Sachverhalt findet sich für das Oxid des Aluminiums in der Produktinformation der Firma Tosoh „Zirconia Powder“



09/97 wieder. Die Verwendung der Keramik zur Herstellung paßgenauen Zahnersatzes ist hierin nicht nahegelegt und überrascht aufgrund der oben diskutierten Problematik.

5 Im besonderen ist daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein vorgesehener Rohling aus Zirkonoxidkeramik der Zusammensetzung (1), enthaltend:

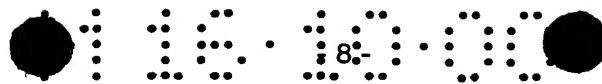
- (A) 91 bis 98,45 Gew.-%, bevorzugt 91 bis 97,25 Gew.-% Zirkonoxid,
- 10 (B) 0 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2,5 Gew.-% Hafniumoxid,
- (C) 1,5 bis 6,0 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,
- (D) 0,05 bis 0,50 Gew.-%, bevorzugt 0,15 bis 0,50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,20 bis 0,50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium,
- 15 Germanium, Indium, Zinn, Blei, der Lanthanide,
- (E) 0 bis 1,9 Gew.-%, bevorzugt 0,0005 bis 1,5 Gew.-% färbende Zusätze.

Die Summe der Gew.-% der Komponenten (A) bis (E) muß sich zu 100 ergänzen.

20 Unter Komponente (E) der Zusammensetzung (1) sind färbende Oxide aus Elementen der Gruppe Pr, Er, Fe, Co, Ni, Ti, V, Cr, Cu, Mn zu verstehen, wobei bevorzugt Fe_2O_3 , Er_2O_3 oder MnO_2 eingesetzt werden.

Ferner ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von
25 keramischem Zahnersatz, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohling der Zusammensetzung (1) durch geeignete Bearbeitungsmaßnahmen in ein schwindungsangepaßtes, vergrößertes Modell des endgültigen Zahnersatzes umgearbeitet wird und anschließend zu seinen Enddimensionen dichtgesintert wird.

Die technische Herstellung der Zusammensetzung (1) gelingt durch Auflösen der in käuflichem Zirkonsand enthaltenen Komponenten (A) und (B) der Zusammensetzung (1) mit HCl, mechanischer Abtrennung der schwerlöslichen Verunreinigungen und Vereinigung mit den nach Behandlung mit HCl ebenfalls



als Oxichloride bzw. Chloride vorliegenden Additiven (C) und (D) als wäßrige, stark saure Lösung.

5 Färbend wirkende Zusätze gemäß Komponente (E) werden anschließend ebenfalls als Chloride, erhalten durch Auflösung in HCl, zugesetzt.

10 Es schließt sich eine Kofällung der gelösten Komponenten durch Hydrolyse, Kalzination des Fällungsproduktes, Mahlung des Kalzinates auf die gewünschte Endfeinheit sowie unter Verwendung von temporären Gleit- und Bindemitteln ein Sprühtrockenprozeß an.

15 Das auf diese Weise erhaltene Granulat kann mit bekannten Preßverfahren in die gewünschte Vorform gebracht werden. Diese Presslinge werden durch eine binderabhängige Wärmebehandlung entbindert und bei einer Temperatur zwischen 850°C und 1000°C, vorzugsweise zwischen 950°C und 980°C beispielsweise mit 0,5 bis 4h Haltezeit vorgesintert.

20 Keramikpulver enthaltend die Komponenten (A) bis (D) sind auch käuflich erwerbbar (Fa. Tosoh, Tokyo, Japan).

Die mit gebräuchlichen Verfahren, beispielsweise CAD/CAM oder Kopierfräsen bearbeiteten Rohlinge werden bei 1300°C bis 1650°C, besonders bevorzugt 1350°C bis 1550°C beispielsweise mit 1 bis 3 h Haltezeit dichtgesintert.

25 Vorzugsweise vor dem Dichtsintern können ästhetische Maßnahmen, wie beispielsweise das individuelle Einfärben, vorgenommen werden.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert, ohne daß sie durch diese beschränkt werden soll.

30

Angaben zu Festigkeiten, insbesondere Bruchfestigkeiten im Rahmen dieser Ausführungen beziehen sich auf den „Punch on three ball Test“ gemäß ISO 6872.

Herstellungsbeispiele 1 und 2

Zirkonoxidkeramik mit Aluminiumoxidanteil

- Bei Herstellung der Vorkörper im Labormaßstab wird bereits von reinen Chloriden, Oxichloriden oder Nitraten ausgegangen, im Beispiel werden Chloride eingesetzt.

Um ca. 200 g fertigdotiertes Pressgranulat zu erhalten, werden die Komponenten gemäß folgender Tabelle in destilliertem Wasser gelöst:

Nr.	M(ZrCl ₄) [g]	M(YCl ₃ ·6 H ₂ O) [g]	M(AlCl ₃) [g]	M(FeCl ₃) [g]	M(ErCl ₃) [g]
1 [Gefärbt] (%-Anteil als Oxid)	355,6 (94,0)	33,4 (5,17)	0,65 (0,25)	0,77 (0,2)	0,29 (0,38)
2 [Ungefärbt] (%-Anteil als Oxid)	357,66 (94,55)	33,36 (5,20)	0,65 (0,25)	0	0
Komponente	(A)	(C)	(D)	(E)	(E)

10

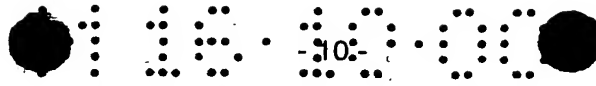
- Es schließt sich eine Kofällung der gelösten Komponenten durch Hydrolyse an, wobei die vorgenannte Lösung mit 32 l 6-molarer wäßriger NH₄OH-Lösung versetzt wird. Dabei ist ein mindestens 30-facher Überschuß der OH⁻-Konzentration gegenüber dem stöchiometrischen Bedarf empfohlen. Das Fällungsprodukt muß anschließend Cl⁻-frei gewaschen werden. Die Kalzination des Fällungsproduktes erfolgt bei 700°C über 0,75 Stunden, gefolgt von einer Mahlung des Kalzinates auf eine Endfeinheit von D₅₀ = 0,6 µm sowie von einem Sprühtrockenprozeß unter Verwendung von temporären Gleit- und Bindemitteln (hier: 2,0 Gew. % PVA, 0,15 Gew.-% Ölsäure bezogen auf Oxidversatz).

20

Das erhaltene Granulat wird mit einer isostatischen Presse in Rohlinge der Abmessungen d = 31 mm und l = 150 mm gebracht.

- Die Presslinge werden durch eine Wärmebehandlung (Aufheizrate: 4 K/min bis 650°C, 1 h Haltezeit) entbindert und bei einer Temperatur bei 970°C mit 0,5 h Haltezeit vorgesintert.

Verfahrensbeispiele



Zur Herstellung von paßgenauen Brücken werden nach den Herstellungsbeispielen 1 und 2 hergestellten Rohlinge mit einem CAD/CAM-System durch Fräsen oder Schleifen bearbeitet und unter den folgenden Parametern dichtgesintert:

5

Aufheizrate: 10 K/min bis Endtemperatur: 1500°C

Haltezeit bei Endtemperatur: 2 h

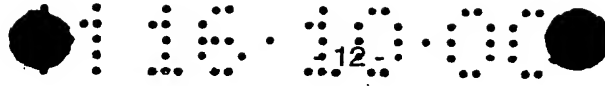
Das Ergebnis ist in beiden Fällen ein extrem paßgenauer Zahnersatz mit hoher

10 Festigkeit ($\sigma > 1000 \text{ MPa}$).



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz aus einem vorgesinterten Rohling in einer Bearbeitungsmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohling eine Rohbruchfestigkeit von 15 bis 30 MPa aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohling eine Rohbruchfestigkeit von 23 bis 28 MPa aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohling fräsend, schleifend oder erodierend bearbeitet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohling fräsend bearbeitet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei der fräsenden Bearbeitung des Rohlings das Werkzeug der Bearbeitungsmaschine mit einer Drehzahl von 5000 bis 40000 Upm und einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 bis 5000 mm/min bei der Grobbearbeitung und einer Drehzahl von 5000 bis 50000 Upm und einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 bis 5000 mm/min bei der Feinbearbeitung sowie jeweils mit einem Fräserdurchmesser von 0,8 bis 4 mm arbeitet.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohling von der mit dem Zahnstumpf in Berührung stehenden Seite und von der nicht mit dem Zahnstumpf in Berührung stehenden Seite bearbeitet wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der vorgesinterte Rohling aus Zirkonoxid- oder Aluminiumoxidkeramik besteht.



8. Vorgesinterter Rohling aus Zirkonoxidkeramik enthaltend:

- 5
- (A) 91 bis 98,45 Gew.-% Zirkonoxid,
 - (B) 0 bis 3,5 Gew.-% Hafniumoxid,
 - (C) 1,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,
 - (D) 0,05 bis 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium, Zinn, Blei, der Lanthanide,
 - (E) 0 bis 1,9 Gew.-% färbende Zusätze (als Oxide gerechnet),

10

wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen und der Rohling eine Rohbruchfestigkeit von 15 bis 30 MPa aufweist.

9. Vorgesinterter Rohling nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß er

15

- (A) 91 bis 98,35 Gew.-% Zirkonoxid,
- (B) 0 bis 2,5 Gew.-% Hafniumoxid,
- (C) 1,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,
- (D) 0,15 bis 0,50 Gew.-%, bevorzugt 0,20 bis 0,50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 bis 0,50 Gew.-% mindestens eines der Oxide der Elemente Aluminium, Gallium, Germanium, Indium, Zinn, Blei, der Lanthanide,
- (E) 0 bis 1,9 Gew.-%, bevorzugt 0,0005 bis 1,5 Gew.-% färbende Zusätze

20

25

enthält, wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen.

10. Vorgesinterter Rohling nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß er

- 5 (A) 91 bis 98,45 Gew.-%, bevorzugt 91 bis 97,25 Gew.-% Zirkonoxid,
 (B) 0 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2,5 Gew.-% Hafniumoxid,
 (C) 1,5 bis 6,0 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 6,0 Gew.-% Yttriumoxid,
 (D) 0,05 bis 0,50 Gew.-%, bevorzugt 0,15 bis 0,50 Gew.-%, besonders
 bevorzugt 0,20 bis 0,50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis
 0,50 Gew.-% Aluminiumoxid,
 10 (E) 0 bis 1,9 Gew.-%, bevorzugt 0,0005 bis 1,5 Gew.-% färbende
 Zusätze

enthält, wobei sich die Gew.-% zu 100 ergänzen müssen.

15 11. Vorgesinterter Rohling gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch
 gekennzeichnet, daß er eine Rohbruchfestigkeit von 25 bis 28 MPa
 aufweist.

20 12. Vorgesinterter Rohling nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch
 gekennzeichnet, daß er durch Sinterung bei einer Temperatur von 850°C
 bis 1000°C, bevorzugt 950°C bis 980°C erhalten wird.

25 13. Vorgesinterter Rohling nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch
 gekennzeichnet, daß er eine Abweichung von der Linearität des
 Schrumpfes pro Raumrichtung unter 0,05%, besonders unter 0,01%
 aufweist.

30 14. Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz, dadurch gekennzeichnet, daß
~~ein Rohling nach einem der Ansprüche 8 bis 13 durch geeignete~~
 Bearbeitungsmaßnahmen in ein schwindungsangepaßtes, vergrößertes
 Modell des endgültigen Zahnersatzes umgearbeitet und zu seinen
 Enddimensionen dichtgesintert wird.

15. Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohling nach einem der Ansprüche 8 bis 13 durch CAD/CAM-Verfahren in ein schwindungsangepaßtes, vergrößertes Modell des endgültigen Zahnersatzes umgearbeitet und zu seinen Enddimensionen dichtgesintert wird.
- 5
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß der vorgesinterte Rohling nach dem Bearbeiten durch geeignete Bearbeitungsmaßnahmen ästhetisch nachbearbeitet und zu seinen Enddimensionen dichtgesintert wird.
- 10

Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zahnersatz aus einem vorgesinterten Rohling in einer Bearbeitungsmaschine, wobei der Rohling eine Rohbruchfestigkeit von 15 bis 30 MPa aufweist.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICECERTIFICATE OF TRANSLATION

Honourable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

I, CARLY ROSE, BSc, Technical Translator, of c/o Priory Translations Limited, 11, Magdalen Street, Colchester, Essex, England,

hereby state:

THAT I am well acquainted with the German and English languages.

THAT I translated the document identified as PCT Patent Application No. PCT/EP00/07992 filed on 16th August 2000, from German into English;

THAT the attached English translation is a true and correct translation of PCT Patent Application No. PCT/EP00/07992,

to the best of my knowledge and belief; and

THAT all statements made of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true and further, that these statements are made with the knowledge that wilful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code



CARLY ROSE



Process for the preparation of dentures

The invention relates to a process for the preparation of dentures. Furthermore the invention relates to pre-sintered blanks of zirconium oxide ceramic which have a raw breaking resistance in a selected range.

Ceramic dentures are normally prepared by grinding of densely sintered ceramic blanks.

Thus in EP-B-O 160 797 for example a blank and its use for the preparation of dental shaped parts using a grinding tool is described. Furthermore a process for the preparation of ceramic dental prostheses is known from EP-A-O 630 622 in which a blank of a certain composition is ground using a rotating tool.

A disadvantage of the processing of densely sintered blanks is in particular their high hardness which leads to long processing times and high wear of tools. The costs of the processing of these blanks are thereby very high.

A disadvantage of grinding processes for the processing or preparation of ceramic dentures is furthermore that a high-precision shape of the ground blanks cannot be ensured due to the lack of defined cutting edges.

The processing of blanks pre-sintered to a certain degree of hardness is mentioned in principle in EP-A-O 630 622 on page 3, column 3, lines 13 ff., but the processing of the blanks by grinding processes is retained.

Pre-sintered blanks have a lower hardness than those which are densely sintered and show a higher hardness than those which are not sintered. It is therefore desirable in principle, in order to guarantee easy processing or to first make processing possible, to use pre-sintered blanks.



Thus for example the processing tools are less severely worn, which leads to longer service lives of the tools and thus to considerably reduced costs. The preparation of very fine microstructures also first becomes possible as the predictable shrinkage of the ceramic during dense sintering leads to a further reduction in size of the produced microstructures. The frequent microscopic damage to the ceramic during processing can be cured in the case of pre-sintered blanks within the framework of the dense sintering process.

In order to be able to prepare dentures by processing in the non-densely sintered state, a completely homogeneous distribution of the strength and hardness and the density within each spatial direction of the ceramic blank is necessary, which in particular is also retained after the pre-sintering of the blank. It is advantageous to avoid deviations in the density and hardness distribution of the ceramic when filigree structures or multi-section bridges are to be prepared, as even the slightest inhomogeneities can lead to breaking points which considerably impair the durability of these complex structures during the processing or can lead to a different sintering behaviour, behaviour which can be recognized from the distortion of the workpiece during sintering. Such a distortion leads however to poor fitting accuracy and thus to unusability of the denture.

For the following reasons the processing of pre-sintered blanks has up until now not led to a technical realisation:

The dense sintering of a pre-sintered blank after processing is associated with changes in dimensions which are difficult to calculate and can be applied to the actual milling parameters only by means of complicated processes. Thus subsequent adjustments are necessary on non-accurately-fitting denture parts after dense sintering. Due to the higher hardness of the densely sintered denture parts these have to take place using removal processes and are to be evaluated as very critical, as a self-healing of injuries to the surface structures, such as takes place during the dense sintering process, can no longer be made good.



In summary, there is a considerable demand for methods for the preparation of accurately-fitting dentures using pre-sintered ceramic blanks.

- 5 It is therefore the object of the invention to make available an improved process for the preparation of accurately-fitting, highly-precise dentures.

Surprisingly this object can be achieved by a process for the preparation of dentures, comprising the steps:

10

- a) preparation of a blank,
- b) processing of the blank by milling methods,
- c) dense sintering of the blank in a temperature range from 1200 to 1650°C,

- 15 the blank comprising a pre-sintered material and having a raw breaking resistance of 15 to 30 MPa, preferably 23 to 28 MPa.

By blanks is meant within the framework of this invention a non-processed material block or moulding which is subsequently passed to a shaping stage
20 through the processing. These blanks can consist of the most varied materials, in particular ceramics.

- 25 By dentures are meant within the framework of this invention in particular crowns and bridges having three or more sections. The blanks according to the invention are particularly suitable for the preparation of bridges having three or more sections.

- 30 By processing is meant within the framework of this invention milling measures for shaping a blank, which lead to the blank being converted into a shape coming as close as possible to a natural tooth. Not meant by processing is cleaning of the blank processed in the above sense or the removal of support and holding



structures which result from the embedding of the blank in a blank holder, even if this cleaning can be carried out by milling methods.

The terms "comprise" and "containing" within the meaning of the present invention introduce a non-limitative list of features.

Customary raw breaking resistances known from the state of the art for ceramic dental blanks are in the higher strength range, for example from 75 to 110 MPa; such blanks cannot be used for the invention.

It was found that the processing of pre-sintered blanks, the raw breaking resistance of which lies outside the range according to the invention, does not lead to usable results. In the case of lower raw breaking resistances, the resulting blanks are too soft, and can fracture during milling, whereas in the case of higher raw breaking resistances the resulting blanks are too hard, and neither can be processed with the normal processing procedures.

The processing of the blanks pre-sintered according to the invention is carried out with milling methods. Very fine microstructures can be produced by the extremely sharp cutting edges of the milling tools. The cutting edges of the tool remain sharp over a long use period, as the blank in its pre-sintered state has only a low hardness and strength. During the milling of the blank the tool of the processing machine operates during rough working for example at a speed of 5,000 to 40,000 rpm, preferably 15,000 to 25,000 rpm with a feed rate of 20 to 5,000 mm/min, preferably 500 to 3,500 mm/min. The fine processing takes place for example at a speed of 5,000 to 50,000 rpm, preferably 18,000 to 35,000 rpm with a feed rate of 20 to 5,000 mm/min, preferably 500 to 3,500 mm/min. In both processing steps a milling diameter of 0.8 to 4 mm is used for example.

The blanks are particularly preferably processed without a supporting structure as described for example in the example of EP-A2-0 824 897. The processing



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100



step takes place from the side of the fully processed denture part in contact with the tooth stump and from the side not in contact with the tooth stump. It is of particular advantage that the blank need not be surrounded or supported by a high-temperature investment compound during the dense sintering process.

5

During the course of the dense sintering process, the processed blank can be held by means of carrier devices which adapt independently to the contraction dimensions occurring during the baking process, such as are known for example from the patent application DE-199 04 534, to avoid a distortion during the sintering process.

10

The blanks can consist of normal dental ceramics. By dental ceramics are meant within the framework of this invention compositions which, along with the normal ceramic constituents, can also optionally contain small amounts of other constituents (additives), such as sintering auxiliaries. Data relating to formulations in the form of components and wt.-% always relates to a product which no longer contains additives. Small traces of additives, also in the pre- or post-sintered ceramics are of course also possible for kinetic, thermodynamic or chemical reasons and are therefore to be understood as also contained within the scope of protection of this invention.

15

20

In particular the presence of impurities encourages the formation of glass phases or glass. Blanks which do not form any glass phases or glass during the dense sintering are therefore preferred.

25

The blanks according to the invention furthermore display a preferred deviation from the linearity of the shrinkage per spatial direction which is less than 0.05 %, particularly preferably less than 0.01 %.

30

The blanks according to the invention preferably consist of aluminium oxide or zirconium oxide ceramic. Zirconium oxide ceramic is particularly preferred.



It is known that the strength of nonmetallic-inorganic systems in general depends on the critical stress intensity factor K_{IC} . This factor is clearly lower with amorphous materials, for example glasses, than with purely crystalline systems (D. Munz/T. Fett: Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe [Mechanical Behaviour of Ceramic Materials], Springer-Verlag). Thus the strength of ceramics also decreases if amorphous phases form at the grain boundaries. The ceramics preferably usable according to the invention therefore display for example a K_{IC} value of 5 to 10, preferably 8 to 10, measured according to EN 843.

Surprisingly it was ascertained that ceramics based on zirconium oxide with a sinter addition of 0.1 to 0.50 wt.-% of at least one of the oxides of the elements aluminium, gallium, germanium, indium have a particularly favourable and uniformly distributed hardness and strength. They are therefore particularly suitable for the preparation according to the invention of complex dentures and filigree structures. It is an advantage if the oxides of the abovementioned elements are added in an amount as defined above with homogenous distribution and these are not, like say impurities, distributed non-uniformly and with varying concentration. This homogeneous distribution can be achieved for example by co-precipitation as is described in the embodiment of this invention.

In addition a uniform distribution of the particles formed during the pre-sintering process is an advantage. The granular form of the particles is preferably equiaxial with an average grain diameter less than 1 μm , particularly preferably less than 0.7 μm .

The blanks used for the invention normally have a pore volume of 50 to 65 %. The average pore size is normally in the range from 3 μm to 0.1 μm , the range preferably being from 2 μm to 0.2 μm .



In the case of this ceramic, the pre-sintering process is carried out in a preferred temperature range of 850°C to 1000°C, particularly preferably between 950°C and 995°C, in order to achieve the raw breaking resistance according to the invention. The pre-sintering process is carried out for example over a time period of 30 to 55 hours.

Such ceramic systems are known to have a tendency to shrink anisotropically, i.e. have a shrinkage which is different in the three spatial directions. As this shrinkage is linear in itself in each spatial direction, these ceramics are surprisingly extremely suitable for the preparation of extremely accurately-fitting and complex dentures.

The use of zirconium oxide ceramics in the medical field is generally known. Pure zirconium oxide cannot be used for mechanical applications as its volume changes too much through modification changes during the cooling process after sintering. Through the addition of magnesium, cerium or yttrium oxides, however, this process can be checked. A detailed discussion can be found in "Aluminium- und Zirkonoxidkeramik in der Medizin" [Aluminium and Zirconium Oxide Ceramics in Medicine], reprint from Industrie Diamanten Rundschau, IDR 2/1993 and also in EP-A-0 634 149.

The addition of 0.1 to 0.50 wt.-%, preferably 0.15 to 0.50 wt.-%, particularly preferably 0.20 to 0.50 wt.-%, quite particularly preferably 0.25 to 0.50 wt.-% of at least one of the oxides of the elements aluminium, gallium, germanium, indium to such ceramics leads to the lowering of the sintering temperature and the increasing of the stability and the hydrolytic resistance during use. This situation can also be found for aluminium oxide in "Zirconia Powder" 09/97, product information from the company Tosoh. The ceramic is however not suitable for the preparation of accurately-fitting dentures according to the present invention, as without the maintenance of the raw breaking resistance according to the



invention, milling to form highly-accurate dentures is not possible due to the previously discussed effects.

Likewise a subject of the present invention is a pre-sintered blank made from zirconium oxide ceramics of the composition (1), containing:

- (A) 91 to 98.45 wt.-%, preferably 91 to 97.25 wt.-% zirconium oxide,
- (B) 0 to 3.5 wt.-%, preferably 0 to 2.5 wt.-% hafnium oxide,
- (C) 1.5 to 6.0 wt.-%, preferably 2.5 to 6.0 wt.-% yttrium oxide,
- (D) 0.05 to 0.50 wt.-%, preferably 0.15 to 0.50 wt.-%, particularly preferably 0.20 to 0.50 wt.-%, quite particularly preferably 0.25 to 0.50 wt.-% of at least one of the oxides of the elements aluminium, gallium, germanium, indium,
- (E) 0 to 1.9 wt.-%, preferably 0.0005 to 1.5 wt.-% coloring additives,

the wt.-% having to add up to 100 and the blank having a raw breaking resistance of 15 to 30 MPa, preferably 23 to 28 MPa.

By component (E) of the composition (1) are meant coloring oxides from elements of the group Pr, Er, Fe, Co, Ni, Ti, V, Cr, Cu, Mn, with Fe_2O_3 , Er_2O_3 or MnO_2 preferably being used.

A further subject of the invention is a process for the preparation of ceramic dentures, a blank of the composition (1) being processed by suitable processing measures into a shrinkage-matched enlarged model of the end denture and then densely sintered to its end dimensions. By shrinkage-matched model is meant a model of the desired denture enlarged according to part of the theoretically expected shrinkage.

The composition (1) according to the invention is industrially prepared by dissolving the components (A) and (B) of the composition (1) contained in



commercially available zirconium sand with HCl, mechanically separating the low-soluble impurities and combining them with the additives (C) and (D) likewise present as oxichlorides or chlorides after treatment with HCl as an aqueous, strongly acid solution.

5

Additives according to component (E) acting as colorants are then added likewise as chlorides, obtained through dissolution in HCl.

10

There follows a co-precipitation of the dissolved components by hydrolysis, calcination of the precipitation product, grinding of the calcinate to the desired end fineness and also a spray-drying process using temporary slip and binding agents.

15

The thus-obtained granules can be converted into the desired preform with known compression processes. These compressed blanks are separated by a binder-dependent heat treatment and pre-sintered at a temperature between 850°C and 1000°C, preferably between 950°C and 995°C, for example with 0.5 to 4 h holding time.

20

Ceramic powders containing the components (A) to (D) are also commercially available (Tosoh, Tokyo, Japan).

25

The blanks processed with customary processes, for example CAD/CAM or copy-milling, are densely sintered at 1200°C to 1650°C, particularly preferably 1350°C to 1550°C, for example with 1 to 3 h holding time.

30

Preferably before the dense sintering, aesthetic measures such as individual coloring can be carried out. Usable are for example processes according to the patent application DE-199 04 522, the use of ionic solutions of at least one of the salts of the rare earth elements, of the lanthanides or the elements of the group Fe, Co, Ni, Ti, V, Cr, Cu, Mn being preferred.



Optionally, after dense sintering, the ceramic blanks processed to form a dental prosthesis are removed from a blank-holding device, a holding device from the utility model DE-298 154 86 for example being able to be used during
5 processing. After the removal from a blank-holding device, the blank can optionally be re-processed for the purpose of removing holding pins or connection points between the blank-holding device and the processed blank.

Furthermore, the blank can be faced using customary measures. For this
10 purpose, a facing compound which has the same coefficient of thermal expansion as the blank can be burned onto the blank. Blanks which are suitable for the present invention can for example have a coefficient of thermal expansion between 9.0 and 10.5 ppm/K, preferably between 9.4 and 9.8 ppm/K.

15 The invention is explained in more detail in the following by means of examples without thereby being limited in any way.

Strength data, in particular breaking resistances within the framework of these statements, relate to the "piston-on-three-ball test" according to ISO 6872.

20 To prepare the blanks according to the invention, preforms obtained while applying pressure are taken as a basis. When preparing these preforms, examples of starting materials are pure chlorides, oxichlorides or nitrates, chlorides being used in the examples.

25



Preparation examples 1 and 2

Zirconium oxide ceramic containing aluminium oxide

- 5 To obtain approx. 200 g of ready doped compressed granules, the components are dissolved in distilled water according to the following table:

No.	M(ZrCl ₄) [g]	M(YCl ₃ ·6H ₂ O) [g]	M(AlCl ₃) [g]	M(FeCl ₃) [g]	M(ErCl ₃) [g]
1 [coloured] (% as oxide)	355.6 (94.0)	33.4 (5.17)	0.65 (0.25)	0.77 (0.2)	0.29 (0.38)
2 [uncoloured] (% as oxide)	357.66 (94.55)	33.36 (5.20)	0.65 (0.25)	0	0
Component	(A)	(C)	(D)	(E)	(E)

- 10 There follows a co-precipitation of the dissolved components by hydrolysis, the aforementioned solution being reacted with 32 l 6-molar aqueous NH₄OH solution. An at least 30-times excess of OH⁻ concentration relative to the stoichiometric requirement is recommended. The precipitation product must then be washed free of Cl⁻. The calcination of the precipitation product is carried out at 700°C over 0.75 hours, followed by a grinding of the calcinate to an end fineness of D₅₀ = 0.6 µm and also by a spray-drying process using temporary slip and
- 15 binding agents (here: 2.0 wt.-% PVA, 0.15 wt.-% oleic acid relative to oxide).

Using an isostatic press, for example at 1500 to 2500, preferably 1700 to 2200 bar, the granules obtained are made into preforms measuring d = 31 mm and l = 150 mm.

20 The preforms are released from the binder by a heat treatment (heating rate: 4 K/min to 650°C, 1 hour holding time) and pre-sintered at a temperature of 970°



with 0.5 hours holding time to produce the blanks that can be used according to the invention.



Process examples

- To prepare accurately-fitting bridges, blanks prepared according to the preparation examples 1 and/or 2 are worked with a CAD/CAM system by milling and densely sintered under the following parameters:
- 5

Heating rate: 10 K/min to end temperature: 1500°C

Holding time at end temperature: 2 h

- 10 The result is in both cases extremely accurately-fitting dentures with a high strength ($\sigma > 1000$ MPa).



Patent claims

1. Process for the preparation of dentures, comprising the steps:

- a) preparation of a blank,
- b) processing of the blank by milling methods,
- c) dense sintering of the blank in a temperature range from 1200 to 1650°C,

the blank comprising a pre-sintered material and having a raw breaking resistance from 15 to 28 MPa.

2. Process according to claim 1, the blank having a raw breaking resistance of 23 to 28 MPa.

3. Process according to one of claims 1 or 2, in which, during the milling of the blank, the tool of the processing machine operates at a speed of 5,000 to 40,000 rpm and a feed rate of 20 to 5,000 mm/min during the rough processing and a speed of 5,000 to 50,000 rpm and a feed rate of 20 to 5,000 mm/min during fine processing and in each case with a milling diameter of 0.8 to 4 mm.

4. Process according to one of the previous claims, the blank being processed from the side in contact with the tooth stump and from the side not in contact with the tooth stump.

5. Process according to one of the previous claims, the pre-sintered blank comprising zirconium oxide or aluminium oxide ceramic.

6. Denture part which can be prepared according to a process according to one of claims 1 to 5.

7. Pre-sintered blank made from zirconium oxide ceramic, containing:



- 5
- (A) 91 to 98.45 wt.-% zirconium oxide,
 - (B) 0 to 3.5 wt.-% hafnium oxide,
 - (C) 1.5 to 6.0 wt.-% yttrium oxide,
 - (D) 0.05 to 0.50 wt.-% of at least one of the oxides of the elements aluminium, gallium, germanium, indium,
 - (E) 0 to 1.9 wt.-% coloring additives (calculated as oxides),

10 the wt.-% having to add up to 100 and the blank having a raw breaking resistance of 15 to 30 MPa.

8. Pre-sintered blank according to claim 7, containing

- 15
- (A) 91 to 98.35 wt.-% zirconium oxide,
 - (B) 0 to 2.5 wt.-% hafnium oxide,
 - (C) 1.5 to 6.0 wt.-% yttrium oxide,
 - (D) 0.15 to 0.50 wt.-% of at least one of the oxides of the elements aluminium, gallium, germanium, indium,
 - (E) 0 to 1.9 wt.-% coloring additives,

20 the wt.-% having to add up to 100.

9. Pre-sintered blank according to claim 7, containing

- 25
- (A) 91 to 98.45 wt.-% zirconium oxide,
 - (B) 0 to 3.5 wt.-% hafnium oxide,
 - (C) 1.5 to 6.0 wt.-% yttrium oxide,
 - (D) 0.05 to 0.50 wt.-% aluminium oxide,
 - (E) 0 to 1.9 wt.-% coloring additives,

30 the wt.-% having to add up to 100.



10. Pre-sintered blank according to one of claims 7 to 9, having a raw breaking resistance of 25 to 28 MPa.
- 5 11. Pre-sintered blank according to one of claims 7 to 10, obtained by sintering at a temperature of 850°C to 1000°C.
12. Pre-sintered blank according to one of claims 7 to 11, having a deviation from the linearity of the shrinkage per spatial direction below 0.05%.
- 10 13. Use of a blank of pre-sintered material with a raw breaking resistance of 15 to 30 MPa in a process for the preparation of dentures, the blank being processed before the dense sintering.
- 15 14. Process for the preparation of dentures according to one of claims 1 to 5, a blank according to one of claims 7 to 12 being processed by milling into a shrinkage-matched, enlarged model of the end dentures and densely sintered to its end dimensions.
- 20 15. Process for the preparation of dentures according to one of claims 1 to 5, a blank according to one of claims 7 to 12 being processed by CAD/CAM processes to a shrinkage-matched, enlarged model of the end dentures and densely sintered to its end dimensions.
- 25 16. Process according to one of claims 14 or 15, the pre-sintered blank being aesthetically re-processed after the processing and densely sintered to its end dimensions.



Process for the preparation of dentures.

Abstract

5 The invention relates to a process for the preparation of dentures, comprising the steps:

- a) preparation of a blank,
- b) processing of the blank by milling methods,
- 10 c) dense sintering of the blank in a temperature range from 1200 to 1650°C,

the blank comprising a pre-sintered material and having a raw breaking resistance of 15 to 30 MPa.

